

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

S. Okamoto

12/16/03

Q78955

1 of 3

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年12月18日

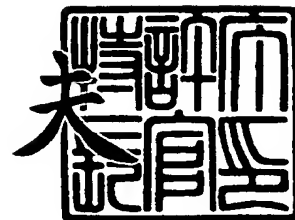
出願番号  
Application Number: 特願2002-366263  
[ST. 10/C]: [JP2002-366263]

出願人  
Applicant(s): 住友化学工業株式会社

2003年11月 4日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P155169

【提出日】 平成14年12月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 67/00

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 岡本 敏

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府大阪市此花区春日出中 3 丁目 1 番 9 8 号 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 細田 朋也

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 大友 新治

【特許出願人】

    【識別番号】 000002093

    【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100093285

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 久保山 隆

    【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

    【識別番号】 100113000

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 中山 亨

    【電話番号】 06-6220-3405

## 【選任した代理人】.

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 芳香族液晶ポリエステルおよびそのフィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸に由来する繰り返し構造単位30～80mol%、芳香族ジオールに由来する繰り返し構造単位35～10mol%、および芳香族ジカルボン酸に由来する繰り返し構造単位35～10mol%から実質的になることを特徴とする芳香族液晶ポリエステル。

【請求項 2】

芳香族ジオールが、4, 4'-ジヒドロキシビフェニルであり、芳香族ジカルボン酸が、テレフタル酸、イソフタル酸および2, 6-ナフタレンジカルボン酸からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物である請求項 1 記載の芳香族液晶ポリエステル。

【請求項 3】

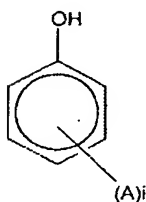
芳香族ジオールが、4, 4'-ジヒドロキシビフェニルであり、芳香族ジカルボン酸が、イソフタル酸である請求項 1 または 2 記載の芳香族液晶ポリエステル。

【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれかに記載の芳香族液晶ポリエステルを有機溶剤に溶解して溶液を得、該溶液から有機溶剤を除去して得られることを特徴とする芳香族液晶ポリエステルフィルム。

【請求項 5】

有機溶剤が、下記一般式 (I)



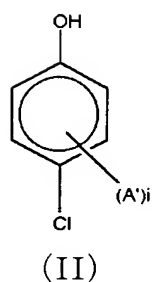
(I)

(式中、Aは水素原子またはハロゲン原子を表わすか、トリハロゲン化メチル基を表わし、iは1～5の整数を表わす)

で示されるハロゲン置換フェノール化合物を30重量%以上含有する有機溶剤である請求項4記載の芳香族液晶ポリエステルフィルム。

【請求項6】

有機溶剤が、下記一般式(II)



(式中、A'は水素原子またはハロゲン原子を表わすか、トリハロゲン化メチル基を表わし、iは1～4の整数を表わす)

で示されるハロゲン置換フェノール化合物を30重量%以上含有する有機溶剤である請求4または5記載の芳香族液晶ポリエステルフィルム。

【請求項7】

請求項1～3のいずれかに記載の芳香族液晶ポリエステルを溶融押し出し成形して得られることを特徴とする芳香族液晶ポリエステルフィルム。

【請求項8】

請求項1～3のいずれかに記載の芳香族液晶ポリエステルをインフレーション成形して得られることを特徴とする芳香族液晶ポリエステルフィルム。

【請求項9】

請求項4～8のいずれかに記載の芳香族液晶ポリエステルフィルムと金属層との積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、芳香族液晶ポリエステルおよびそのフィルムに関する。

・ 【0002】

【従来の技術】

芳香族液晶ポリエステルは、吸水性が低く、耐熱性、薄肉成形性などに優れていることから、コネクターなどの電子部品に幅広く用いられている。また、芳香族液晶ポリエステルは、高周波域で誘電損失が小さいことから、高周波用の多層プリント基板などにも利用されている。

従前の芳香族液晶ポリエステルとしては、パラヒドロキシ安息香酸に由来する繰り返し構造単位を主成分とするものがよく知られているが（特許文献1参照）、パラヒドロキシ安息香酸に由来する繰り返し構造単位を主成分とする芳香族液晶ポリエステルは、ギガヘルツ帯域での誘電損失は小さいものの、メガヘルツ帯域での周波数での誘電損失には改善の余地が残されていた。

【0003】

【特許文献1】

特開 2002-179776

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、広い周波数域において誘電損失が小さい芳香族液晶ポリエステルを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記したような問題を解決し得る芳香族液晶ポリエステルを見出すべく、鋭意検討を重ねた結果、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸に由来する繰り返し構造単位30~80mol%、芳香族ジオールに由来する繰り返し構造単位35~10mol%、および芳香族ジカルボン酸に由来する繰り返し構造単位35~10mol%から実質的になる芳香族液晶ポリエステルが、広い周波数域において誘電損失が小さいことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

即ち、本発明は、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸に由来する繰り返し構造単位30~80mol%、芳香族ジオールに由来する繰り返し構造単位35~10mol%、および

芳香族ジカルボン酸に由来する繰返し構造単位35～10mol%から実質的になることを特徴とする芳香族液晶ポリエステルを提供するものである。

#### 【0007】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の芳香族液晶ポリエステルは、熔融時に光学的異方性を示すサーモトロピック液晶ポリマーと呼ばれるポリエステルであり、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸に由来する繰返し構造単位と、芳香族ジオールに由来する繰返し構造単位と、芳香族ジカルボン酸に由来する繰返し構造単位とから実質的になる。

本発明の芳香族液晶ポリエステルを得るため、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸、芳香族ジオール、芳香族ジカルボン酸のエステル形成性誘導体を使用してもよい。

#### 【0008】

カルボン酸のエステル形成性誘導体としては、例えば、カルボキシル基が、ポリエステル生成反応を促進するような、酸塩化物、酸無水物などの反応性が高い誘導体となっているもの、カルボキシル基がエステル交換反応によりポリエステルを生成するようなアルコール類やエチレングリコールなどとエステルを形成しているものなどが挙げられる。

また、フェノール性水酸基のエステル形成性誘導体としては、例えば、エステル交換反応によりポリエステルを生成するように、フェノール性水酸基がカルボン酸類とエステルを形成しているものなどが挙げられる。

#### 【0009】

また、芳香族ジカルボン酸および芳香族ジオールは、エステル形成性を阻害しない程度であれば、塩素原子、フッ素原子などのハロゲン原子、メチル基、エチル基などのアルキル基、フェニル基などのアリール基などで置換されていてもよい。

#### 【0010】

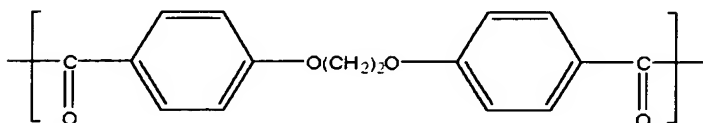
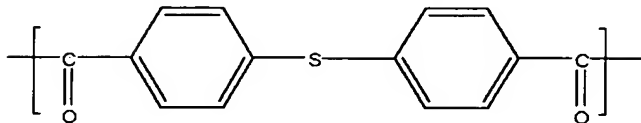
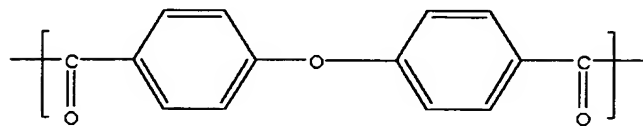
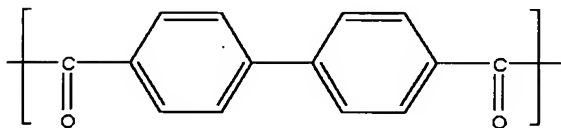
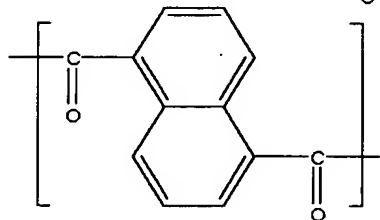
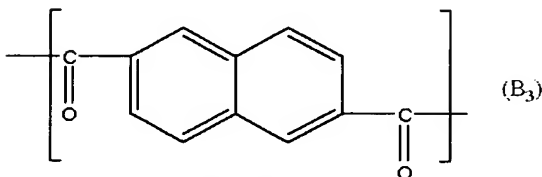
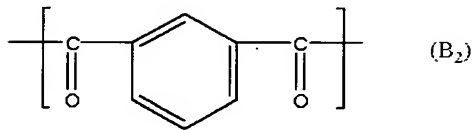
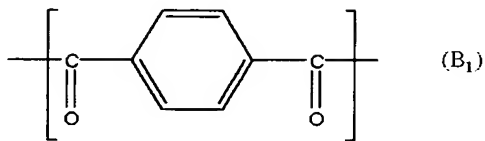
2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸に由来する繰返し構造単位は、芳香族液晶ポリエステル全体の30～80mol%含まれることが必要であり、35～75mol%含まれる

ことが好ましく、40～70mol%含まれることがより好ましい。

2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸に由来する繰り返し構造単位が、30mol%未満では、得られる芳香族液晶ポリエステルが液晶性を発現せず、80mol%を超えると溶融させたり、有機溶剤に溶解したりするなどの加工が困難になる。

【0011】

芳香族ジカルボン酸に由来する繰り返し構造単位：





上記の繰り返し構造単位は、ハロゲン原子、アルキル基またはアリール基で置換されていてもよい。

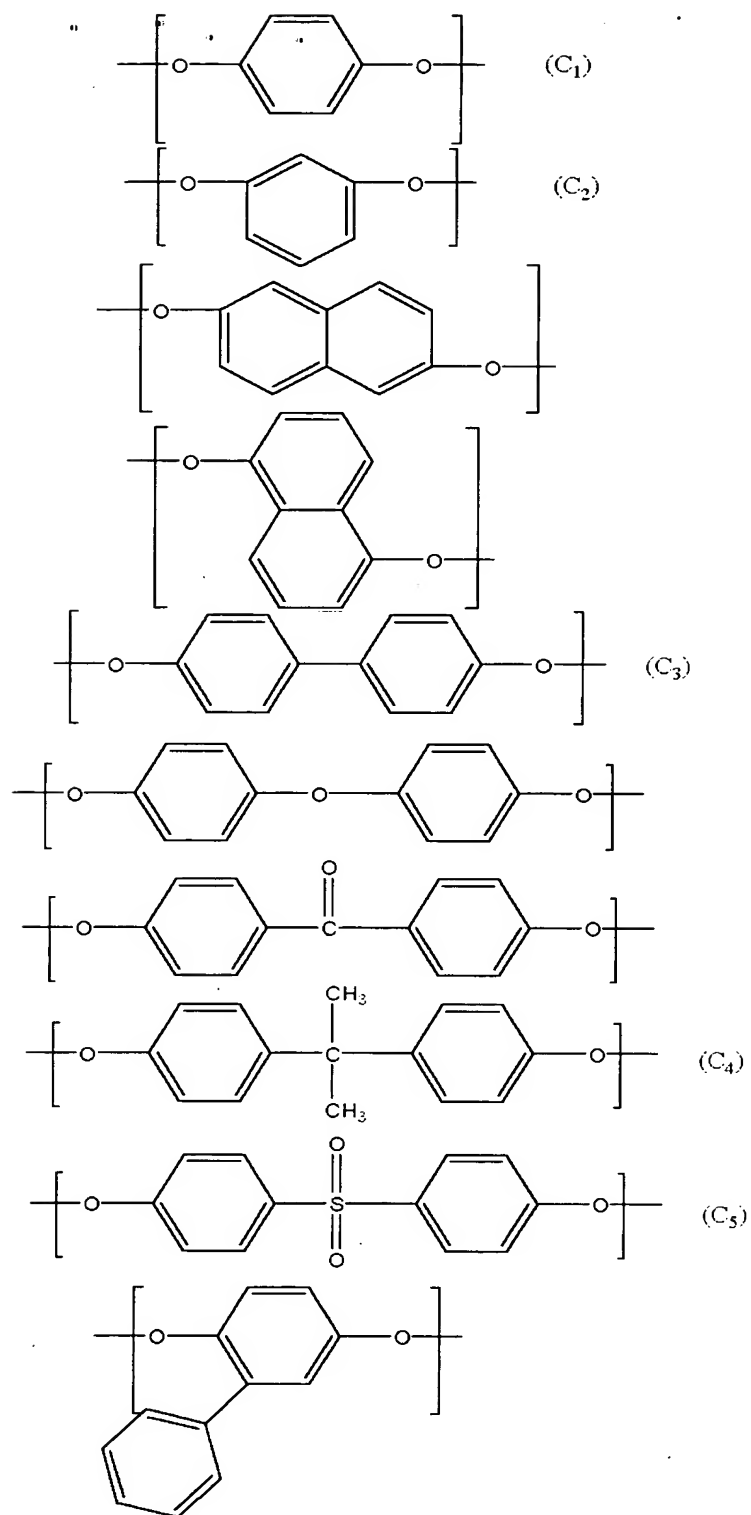
ここで、アルキル基としては、炭素数 1 ～ 1 0 のアルキル基が好ましく、アリール基としては炭素数 6 ～ 2 0 のアリール基が好ましい。

芳香族ジカルボン酸に由来する繰り返し構造単位は、テレフタル酸、イソフタル酸および 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物に由来する繰り返し構造単位であることが好ましい。

耐熱性の観点からは、テレフタル酸に由来する繰り返し構造単位、またはテレフタル酸と 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸の 2 種類の化合物に由来する繰り返し構造単位であることが好ましく、低熱膨張性の観点からは、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸に由来する繰り返し構造単位であることが好ましく、溶剤への可溶性の観点からは、イソフタル酸に由来する繰り返し構造単位であることが好ましい。

#### 【 0 0 1 2 】

芳香族ジオールに由来する繰り返し構造単位：



上記の繰り返し構造単位は、ハロゲン原子、アルキル基またはアリール基で置換されていてもよい。

ここで、"アルキル基としては、炭素数1～10のアルキル基が好ましく、アリール基としては炭素数6～20のアリール基が好ましい。

芳香族ジオールに由来する繰返し構造単位は、ヒドロキノン、レゾルシノール、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールAおよびビスフェノールSからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物に由来する繰返し構造単位であることが好ましく、耐熱性、低熱膨張性の観点からは、4,4'-ジヒドロキシビフェニルに由来する繰返し構造単位であることが好ましい。

#### 【0013】

芳香族ジカルボン酸に由来する繰返し構造単位は、芳香族液晶ポリエステル全体の35～10mol%含まれることが必要であり、32.5～12.5mol%含まれることが好ましく、30～15mol%含まれることがより好ましい。

芳香族ジオールに由来する繰返し構造単位は、芳香族液晶ポリエステル全体の35～10mol%含まれることが必要であり、32.5～12.5mol%含まれることが好ましく、30～15mol%含まれることがより好ましい。

また、芳香族ジカルボン酸に由来する繰返し構造単位と芳香族ジオールに由来する繰返し構造単位とのモル比は、95/100～100/95であることが好ましい。この範囲をはずれると、重合度が上がり機械強度が低下する傾向がある。

#### 【0014】

本発明の芳香族液晶ポリエステルは、重合度が低いと、機械特性が低下する傾向があるため、極限粘度は0.3以上であることが好ましく、0.5以上であることがより好ましい。

一方、重合度が高いと、熔融粘度や溶液粘度が高くなり、加工性が低下する傾向があるため、極限粘度は5以下であることが好ましく、3.3以下であることがより好ましい。

機械特性、加工性のバランスから、極限粘度が0.5～3であることが特に好ましい。

#### 【0015】

本発明の芳香族液晶ポリエステルの製造方法は、特に限定されないが、例えば、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸および芳香族ジオールからなる群から選ばれ

る少なくとも1種を過剰量の脂肪酸無水物によりアシル化してアシル化物を得、得られたアシル化物と、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸および芳香族ジカルボン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種とをエステル交換（重縮合）することにより溶融重合する方法が挙げられる。アシル化物としては、予めアシル化して得た脂肪酸エステルを用いてもよい（特開2002-220444、特開2002-146003参照）。

#### 【0016】

アシル化反応においては、脂肪酸無水物の添加量がフェノール性水酸基の1.0～1.2倍当量であることが好ましく、より好ましくは1.05～1.1倍当量である。脂肪酸無水物の添加量が1.0倍当量未満では、エステル交換（重縮合）時にアシル化物や2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸、芳香族ジカルボン酸などが昇華し、反応系が閉塞し易い傾向があり、また、1.2倍当量を超える場合には、得られる芳香族液晶ポリエステルの着色が著しくなる傾向がある。

#### 【0017】

アシル化反応は、130～180℃で5分～10時間反応させることが好ましく、140～160℃で10分～3時間反応させることがより好ましい。

#### 【0018】

アシル化反応に使用される脂肪酸無水物は、特に限定されないが、例えば、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水イソ酪酸、無水吉草酸、無水ピバル酸、無水2エチルヘキサン酸、無水モノクロル酢酸、無水ジクロル酢酸、無水トリクロル酢酸、無水モノブromo酢酸、無水ジブromo酢酸、無水トリブromo酢酸、無水モノフルオロ酢酸、無水ジフルオロ酢酸、無水トリフルオロ酢酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水 $\beta$ -ブromoプロピオン酸などが挙げられ、これらは2種類以上を混合して用いてもよい。価格と取り扱い性の観点から、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水イソ酪酸が好ましく、より好ましくは、無水酢酸である。

#### 【0019】

エステル交換においては、アシル化物のアシル基がカルボキシル基の0.8～1.2倍当量であることが好ましい。

## 【0020】

エステル交換は、130～400℃で0.1～50℃/分の割合で昇温しながら行なうことが好ましく、150～350℃で0.3～5℃/分の割合で昇温しながら行なうことがより好ましい。

## 【0021】

アシル化して得た脂肪酸エステルとカルボン酸とをエステル交換させる際、平衡を移動させるため、副生する脂肪酸と未反応の脂肪酸無水物は、蒸発させるなどして系外へ留去することが好ましい。

## 【0022】

なお、アシル化反応、エステル交換は、触媒の存在下に行なってもよい。該触媒としては、従来からポリエステルの重合用触媒として公知のものを使用することができ、例えば、酢酸マグネシウム、酢酸第一錫、テトラブチルチタネート、酢酸鉛、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、三酸化アンチモンなどの金属塩触媒、N,N-ジメチルアミノピリジン、N-メチルイミダゾールなどの有機化合物触媒などを挙げることができる。

これらの触媒の中で、N,N-ジメチルアミノピリジン、N-メチルイミダゾールなどの窒素原子を2個以上含む複素環状化合物が好ましく使用される（特開2002-146003）。

該触媒は、通常、モノマー類の投入時に投入され、アシル化後も除去することは必ずしも必要ではなく、該触媒を除去しない場合にはそのままエステル交換を行なうことができる。

## 【0023】

エステル交換による重縮合は、通常、熔融重合により行なわれるが、熔融重合と固相重合とを併用してもよい。固相重合は、熔融重合工程からポリマーを抜き出し、その後、粉碎してパウダー状もしくはフレーク状にした後、公知の固相重合方法により行うことが好ましい。具体的には、例えば、窒素などの不活性雰囲気下、20～350℃で、1～30時間固相状態で熱処理する方法などが挙げられる。固相重合は、攪拌しながらでも、攪拌することなく静置した状態で行ってもよい。なお適当な攪拌機構を備えることにより熔融重合槽と固相重合槽とを同

一の反応槽とすることもできる。固相重合後、得られた液晶ポリエステルは、公知の方法によりペレット化し、成形してもよい。

芳香族液晶ポリエステルの製造は、例えば、回分装置、連続装置等を用いて行うことができる。

#### 【0024】

本発明の芳香族液晶ポリエステルには、本発明の目的を損なわない範囲で、公知のフィラー、添加剤等を添加してもよい。

フィラーとしては、例えば、エポキシ樹脂粉末、メラミン樹脂粉末、尿素樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、ポリエステル樹脂粉末、スチレン樹脂などの有機系フィラー、シリカ、アルミナ、酸化チタン、ジルコニア、カオリン、炭酸カルシウム、燐酸カルシウムなどの無機フィラーなどが挙げられる。

添加剤としては、公知のカップリング剤、沈降防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤などが挙げられる。

#### 【0025】

また、本発明の芳香族液晶ポリエステルには、本発明の目的を損なわない範囲で、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルケトン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリフェニルエーテル及びその変性物、ポリエーテルイミドなどの熱可塑性樹脂、グリシジルメタクリレートとポリエチレンの共重合体などのエラストマーなどを一種または二種以上を添加してもよい。

#### 【0026】

芳香族液晶ポリエステルフィルムは、本発明の芳香族液晶ポリエステルの溶融して成膜する方法（以下、溶融法と呼ぶ）、本発明の芳香族液晶ポリエステルの有機溶剤に溶解して溶液を得、該溶液から有機溶剤を除去する方法（以下、溶融キャスト法と呼ぶ）などにより製造することができる。

溶融法により得られるフィルムとしては、芳香族液晶ポリエステルを押し出し機で溶融混練し、Tダイを通して押し出した溶融樹脂を巻き取り機の方（長手方向）に延伸しながら巻き取って得られる一軸配向フィルム、または二軸延伸フィルムなどが挙げられる。

## 【0027】

一軸配向フィルムの製造時の押し出し機の設定条件は、芳香族液晶ポリエステルのモノマー組成に応じて適宜設定できるが、シリンダーの設定温度は200～400℃が好ましく、230～380℃がより好ましい。シリンダーの設定温度がこの範囲外であると、芳香族液晶ポリエステルの熱分解が生じたり、成膜が困難となる傾向がある。

## 【0028】

Tダイのスリット間隔は、0.1～2mmが好ましい。本発明における一軸配向フィルムのドラフト比は1.1～45の範囲のものが好ましい。ここでいうドラフト比とは、Tダイスリットの断面積を長手方向のフィルム断面積で除した値をいう。ドラフト比が1.1未満であると、フィルム強度が不十分となる傾向があり、ドラフト比が45を超えると、フィルムの表面平滑性が不十分となる傾向がある。ドラフト比は、押し出し機の設定条件、巻き取り速度などにより調整することができる。

## 【0029】

二軸延伸フィルムは、一軸配向フィルムと同様の押し出し機の設定条件、即ちシリンダーの設定温度が好ましくは200～400℃、より好ましくは230～380℃、Tダイのスリット間隔は、好ましくは0.1～2mmの範囲で溶融押し出しを行い、Tダイから押し出した溶融体シートを長手方向および長手方向と垂直方向（横手方向）に同時に延伸する方法、またはTダイから押し出した溶融体シートをまず長手方向に延伸し、ついでこの延伸シートを同一工程内で100～400℃の高温下でテンターより横手方向に延伸する逐次延伸の方法などにより得ることができる。

## 【0030】

二軸延伸フィルムの延伸比は、長手方向に1.1～20倍、横手方向に1.1～20倍の範囲であることが好ましい。延伸比が上記の範囲外であると、得られるフィルムの強度が不十分となったり、または均一な厚みのフィルムを得るのが困難となる傾向がある。

## 【0031】

円筒形のダイから押し出した溶融体シートをインフレーション法で成膜するこ

とにより、インフレーションフィルムを得ることもできる。

#### 【0032】

該インフレーションフィルムは、以下の方法などにより製造することができる。

本発明の芳香族液晶ポリエステルを環状スリットのダイを備えた溶融混練押し出し機に供給して、シリンダー設定温度を好ましくは200～400℃、より好ましくは230～380℃で溶融混練を行って、押し出し機の環状スリットから筒状の芳香族液晶ポリエステルフィルムを上方または下方へ押し出す。環状スリットの間隔は、通常、0.1～5mm、好ましくは0.2～2mm、環状スリットの直径は、通常、20～100mm、好ましくは25～600mmである。

#### 【0033】

溶融押し出された筒状の溶融樹脂フィルムに、長手方向（MD）にドラフトをかけるとともに、この筒状溶融樹脂フィルムの内側から空気または不活性ガス、例えば、窒素ガス等を吹き込むにより、長手方向と直角な横手方向（TD）にフィルムを膨張延伸させる。

#### 【0034】

ブローアップ比（最終チューブ径と初期径の比）は、1.5～10が好ましく、好ましいMD延伸倍率は1.5～40である。上記の範囲外であると厚さが均一でしわのない高強度の芳香族液晶ポリエステルフィルムを得るのが困難となる傾向がある。

膨張延伸させたフィルムは、空冷または水冷させた後、ニップロールを通過させて引き取る。

#### 【0035】

インフレーション成膜に際しては、芳香族液晶ポリエステルの組成に応じて、筒状の溶融体フィルムが均一な厚みで表面平滑な状態に膨張するような条件を選択することが好ましい。

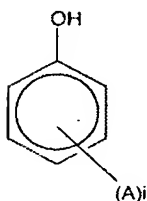
#### 【0036】

溶液キャスト法により芳香族液晶ポリエステルフィルムを製造する場合、用いる有機溶剤としては、芳香族液晶ポリエステルを溶解できるものであれば特に限



定されないが、下記一般式 (I) で示されるハロゲン置換フェノール化合物を 30 重量%以上含有する溶剤が、常温または加熱下に芳香族液晶ポリエステルを溶解できるため好ましく使用される。

また、芳香族液晶ポリエステルを比較的低温で溶解できることから、ハロゲン置換フェノール化合物 (I) を 60 重量%以上含有する溶剤がより好ましく、他成分と混合する必要がないため、ハロゲン置換フェノール化合物 (I) が実質的に 100 重量%の溶剤がさらに好ましく使用される。

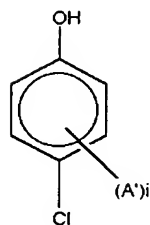


(I)

式中、Aはハロゲン原子を表わすか、トリハロゲン化メチル基を表わし、iは1～5の整数を表わす。iが2以上の場合、複数あるAは互いに同一でも異なっているてもよいが、同一であることが好ましい。

#### 【0037】

また、有機溶剤は、芳香族液晶ポリエステルを比較的低温で溶解できることから、下記一般式(II)で示されるハロゲン置換フェノール化合物を30重量%以上含む溶剤であることが好ましく、ハロゲン置換フェノール化合物(II)を60重量%以上含む溶剤がより好ましく、ハロゲン置換フェノール化合物(II)が実質的に100重量%のものが、他成分と混合する必要がないためさらに好ましい。



(II)

式中、A' は、水素原子またはハロゲン原子を表わすか、トリハロゲン化メチル

基を表わじ、 $i$  は 1~5 の整数を表わす。  $i$  が 2 以上の場合、複数ある  $A$  は互いに同一でも異なっているもよいが、同一であることが好ましい。

#### 【0038】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、よう素原子が挙げられ、フッ素原子、塩素原子が好ましい。

ハロゲン原子がフッ素原子である一般式 (I) の例としては、ペンタフルオロフェノール、テトラフルオロフェノール等が挙げられる。

ハロゲン原子が塩素原子である一般式 (I) の例としては、*o*-クロロフェノール、*p*-クロロフェノールが挙げられ、溶解性の観点から *p*-クロロフェノールが好ましい。

トリハロゲン化メチル基のハロゲンとしては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、よう素原子が挙げられる。

トリハロゲン化メチル基のハロゲンがフッ素原子である一般式 (I) の例としては、3, 5-ビストリフルオロメチルフェノールが挙げられる。

該溶剤としては、価格と入手性の観点から、*o*-クロロフェノール、*p*-クロロフェノールなどの塩素置換フェノール化合物を 30 重量%以上含む溶剤が好ましく使用され、溶解性の観点から、*p*-クロロフェノールを 30 重量%以上含む溶剤がより好ましく使用される。

#### 【0039】

*p*-クロロフェノールは、さらに置換基を有していてもよく、上記一般式 (II) で示されるフェノール化合物が、価格と入手性の観点から好ましい。

ハロゲン置換フェノール化合物 (II) としては、例えば、2, 4-ジクロロフェノール、3, 4-ジクロロフェノール、2, 4, 5-トリクロロフェノール、2, 4, 6-トリクロロフェノール、ペンタクロロフェノールなどが挙げられ、これらの中で 2, 4-ジクロロフェノール、3, 4-ジクロロフェノールが好ましく使用される。

#### 【0040】

本発明で使用される溶剤中には、溶液の保存時または後述の流延時に芳香族液晶ポリエステルを析出させるものでなければ、ハロゲン置換フェノール化合物以

外に他の成分を含有されていてもよい。

含有されていてもよい他の成分は、特に限定されるものではないが、例えば、クロロホルム、塩化メチレン、テトラクロロエタン等の塩素系化合物などが挙げられる。

#### 【0041】

芳香族液晶ポリエステルは、ハロゲン置換フェノール化合物を30重量%以上含む溶剤100重量部に対して、0.1～100重量部であることが好ましく、作業性あるいは経済性の観点から、0.5～50重量部であることがより好ましく、1～10重量部であることがさらに好ましい。0.1重量部未満では、生産効率が低下する傾向があり、100重量部を超えると溶解が困難になる傾向がある。

#### 【0042】

溶液キャスト法においては、芳香族液晶ポリエステルを有機溶剤に溶解して得た溶液を、必要に応じてフィルターによってろ過し、溶液中に含まれる微細な異物を除去した後、基材上に、例えば、ローラーコート法、ディップコート法、スプレイコート法、スピナーコート法、カーテンコート法、スロットコート法、スクリーン印刷法等の各種手段により表面平坦かつ均一に流延し、その後、有機溶剤を除去することにより芳香族液晶ポリエステルフィルムを得ることができる。

#### 【0043】

有機溶剤の除去の方法は、特に限定されないが、該溶剤の蒸発により行うことが好ましい。溶剤を蒸発する方法としては、加熱、減圧、通風などの方法が挙げられるが、中でも生産効率、取り扱い性の点から加熱して蒸発せしめることが好ましく、通風しつつ加熱して蒸発せしめることがより好ましい。この時の加熱条件としては、80～100℃で30分ないし2時間予備乾燥を行う工程と、180～300℃で30分ないし4時間熱処理を行う工程とを含むことが好ましい。

#### 【0044】

このようにして得られる芳香族液晶ポリエステルフィルムの厚みは、特に限定されることはないが、製膜性や機械特性の観点から0.5～500 $\mu$ mであることが好ましく、取り扱い性の観点から1～100 $\mu$ mであることがより好ましい。

## 【0045】

本発明の芳香族液晶ポリエステルフィルムには、金属層を積層してもよい。

金属層を積層するにあたって、芳香族液晶ポリエステルフィルムの金属層を積層する面には、接着力を高めるためコロナ放電処理、紫外線照射処理、またはプラズマ処理を行うことが好ましい。

## 【0046】

本発明の芳香族液晶ポリエステルフィルムに金属層を積層する方法としては、例えば、次のような方法を挙げることができる。

(1) 芳香族液晶ポリエステルを有機溶剤に溶解して芳香族ポリエステル溶液を得、これを必要に応じて、フィルターによってろ過し、溶液中に含まれる微細な異物を除去した後、該溶液を金属箔上に、例えば、ローラーコート法、ディップコート法、スプレイコート法、スピナーコート法、カーテンコート法、スロットコート法、スクリーン印刷法等の各種手段により表面平坦かつ均一に流延し、その後、有機溶剤を除去して得られる芳香族ポリエステルフィルムと金属箔との積層する方法。

(2) 前記した溶融キャスト法により得た芳香族ポリエステルフィルムを加熱圧着により金属箔に貼付する方法。

(3) 前記した溶融キャスト法により得た芳香族ポリエステルフィルムと金属箔とを接着剤により貼付する方法。

(4) 前記した溶融キャスト法により得た芳香族ポリエステルフィルムに金属層を蒸着により形成する方法。

## 【0047】

(1)の方法は、容易に均一な膜厚でかつ金属箔との密着性が高い積層体を得ることができるため好ましい。

## 【0048】

(2)の方法は、芳香族液晶ポリエステルフィルムを、該フィルムの流動開始温度付近でプレス機または加熱ロールを用いて金属箔と容易に圧着できるため好ましい。

## 【0049】

(3)の方法においては、使用される接着剤は、特に限定されないが、例えば、ホットメルト接着剤、ポリウレタン接着剤などが挙げられる。中でもエポキシ基含有エチレン共重合体などが接着剤として好ましく使用される。

#### 【0050】

(4)の方法においては、金属を蒸着する方法は、特に限定されないが、例えば、イオンビームスパッタリング法、高周波スパッタリング法、直流マグネトロンスパッタリング法、グロー放電法などが挙げられる。中でも高周波スパッタリング法が好ましく使用される。

#### 【0051】

本発明で金属層に使用される金属としては、例えば、金、銀、銅、ニッケル、アルミニウムなどが挙げられる。タブテープ、プリント配線板用途では銅が好ましく、コンデンサー用途ではアルミニウムが好ましい。

#### 【0052】

このようにして得られる積層体の構造としては、例えば、芳香族液晶ポリエステルフィルムと金属層との二層構造、芳香族液晶ポリエステルフィルム両面に金属層を積層させた三層構造、芳香族液晶ポリエステルフィルムと金属層を交互に積層させた五層構造などが挙げられる。

また、該積層体には、高強度発現の目的で、必要に応じて、熱処理を行ってもよい。

#### 【0053】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例を用いて説明するが、本発明が実施例により限定されるものでないことは言うまでもない。

#### 【0054】

##### 製造例 1

攪拌装置、トルクメータ、窒素ガス導入管、温度計及び還流冷却器を備えた反応器に、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸 752.72 g (4.00 モル)、ヒドロキノン 220.22 g (2.00 モル)、2,6-ナフタレンジカルボン酸 432.38 g (2.00 モル)、無水酢酸 986.19 (9.2 モル) およ

び触媒として、1-メチルイミダゾール 0.143 g を添加し、室温で 15 分間攪拌した後、攪拌しながら昇温した。内温が 145℃ となったところで、同温度を保持したまま 1 時間攪拌した。

次に、留出する副生酢酸、未反応の無水酢酸を留去しながら、145℃ から 310℃ まで 3 時間かけて昇温した。その後、1-メチルイミダゾール 1.427 g をさらに加えたのち、同温度で 30 分保温して芳香族ポリエステルを得た。得られた芳香族ポリエステルを室温に冷却し、粉碎機で粉碎して、芳香族ポリエステルの粉末（粒子径は約 0.1 mm ～ 約 1 mm）を得た。

上記で得た粉末を 25℃ から 250℃ まで 1 時間かけて昇温したのち、同温度から 320℃ まで 5 時間かけて昇温し、次いで同温度で 3 時間保温して固相重合させた。その後、固相重合した後の粉末を冷却し、冷却後の粉末（芳香族ポリエステル）をフローテスター〔島津製作所社製、「CFT-500 型」〕を用いて、流動開始温度を測定したところ、333℃ であった。

#### 【0055】

##### 製造例 2

攪拌装置、トルクメータ、窒素ガス導入管、温度計及び還流冷却器を備えた反応器に、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸 191.8 g（1.02 モル）、4,4'-ジヒドロキシビフェニル 63.3 g（0.34 モル）、イソフタル酸 56.5 g（0.34 モル）及び無水酢酸 191 g（1.87 モル）、を仕込んだ。反応器内を十分に窒素ガスで置換した後、窒素ガス気流下で 15 分かけて 150℃ まで昇温し、温度を保持して 3 時間還流させた。

その後、留出する副生酢酸及び未反応の無水酢酸を留去しながら 170 分かけて 320℃ まで昇温し、トルクの上昇が認められる時点を反応終了とみなし、内容物を取り出した。得られた固形分は室温まで冷却し、粗粉碎機で粉碎後、窒素雰囲気下 250℃ で 10 時間保持し、固層で重合反応を進めた。得られた芳香族液晶ポリエステルを p-クロロフェノールに溶解し、60℃ において極限粘度を測定した結果、2.1 であった。

#### 【0056】

##### 製造例 3

攪拌装置、トルクメータ、窒素ガス導入管、温度計及び還流冷却器を備えた反応器に、p-ヒドロキシ安息香酸 140.8 g (1.02 モル)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル 63.3 g (0.34 モル)、イソフタル酸 56.5 g (0.34 モル) 及び無水酢酸 191 g (1.87 モル)、を仕込んだ。反応器内を十分に窒素ガスで置換した後、窒素ガス気流下で15分かけて150℃まで昇温し、温度を保持して3時間還流させた。

その後、留出する副生酢酸及び未反応の無水酢酸を留去しながら170分かけて320℃まで昇温し、トルクの上昇が認められる時点を反応終了とみなし、内容物を取り出した。得られた固形分は室温まで冷却し、粗粉碎機で粉碎後、窒素雰囲気下250℃で10時間保持し、固層で重合反応を進めた。得られた芳香族液晶ポリエステルをp-クロロフェノールに溶解し、60℃において極限粘度を測定した結果、1.5であった。

#### 【0057】

##### 実施例 1

製造例 1 により得られた樹脂の粉末を、100kgfの荷重下、310℃で10分プレスして厚さ2mmの試験片を得た。得られた試験片の誘電率、誘電損失をヒューレットパッカード（株）製インピーダンス・マテリアルアナライザーにより測定した。結果を表 1 に示す。

#### 【0058】

##### 実施例 2

製造例 2 により得られた樹脂の粉末を、100kgfの荷重下、290℃で10分プレスして厚さ2mmの試験片を得た。得られた試験片の誘電率、誘電損失をヒューレットパッカード（株）製インピーダンス・マテリアルアナライザーにより測定した。結果を表 1 に示す。

#### 【0059】

##### 比較例 1

製造例 3 により得られた樹脂の粉末を、100kgfの荷重下、290℃で10分プレスして厚さ2mmの試験片を得た。得られた試験片の誘電率、誘電損失をヒューレットパッカード（株）製インピーダンス・マテリアルアナライザーにより測定した。

。結果を表 1 に示す。

### 【 0 0 6 0 】

#### 実施例 3

製造例 1 により得られた芳香族液晶ポリエステルを、単軸押し出し機（スクリー径 5 0 mm）内で熔融し、その押し出し機先端のTダイ（リップ長さ 3 0 0 mm、リップクリアランス 1 mm、ダイ温度 3 6 0 °C）より、ドラフト比 4 の条件でフィルム状に押し出し、冷却して厚さ 2 5 0  $\mu$ m のフィルムを得た。

### 【 0 0 6 1 】

#### 実施例 4

製造例 2 により得られた芳香族液晶ポリエステル粉末 1 g を p - クロロフェノール 9 g に加え、1 2 0 °C に加熱した結果、完全に溶解し透明な溶液が得られることを確認した。この溶液を攪拌及び脱泡し、芳香族液晶ポリエステル溶液を得た。この得られた溶液をガラス板上にバーコートした後、100 °C で 1 時間、250 °C で 1 時間熱処理した。ガラス基板から剥離させることにより、フィルムが得られた。

### 【 0 0 6 2 】

#### 実施例 5

製造例 2 により得られた芳香族液晶ポリエステル粉末 1 g を p - クロロフェノール 9 g に加え、1 2 0 °C に加熱した結果、完全に溶解し透明な溶液が得られることを確認した。この溶液を攪拌及び脱泡し、芳香族液晶ポリエステル溶液を得た。この得られた溶液を 18  $\mu$ m の銅箔のマット面上にバーコートした後、100 °C で 1 時間、250 °C で 1 時間熱処理した。銅箔の 90 ° ピール強度を測定した結果、0.8 N/mm であった。

### 【 0 0 6 3 】



【表 1】

誘電特性		実施例 1	実施例 2	比較例 1
誘電率	1 MHz	2.99	3.05	3.31
	10MHz	2.97	3.03	3.21
	100MHz	2.94	3.01	3.15
	1GHz	2.92	2.98	3.10
誘電損失	1 MHz	0.0062	0.0053	0.015
	10MHz	0.0038	0.0028	0.012
	100MHz	0.0028	0.0021	0.007
	1GHz	0.0010	0.0011	0.004

## 【0 0 6 4】

## 【発明の効果】

本発明によれば、広い周波数域において誘電損失が小さい芳香族液晶ポリエステルを提供することが可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

広い周波数域において誘電損失が小さい芳香族液晶ポリエステルを提供する。

【解決手段】

〔1〕 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸に由来する繰返し構造単位30～80mol%、芳香族ジオールに由来する繰返し構造単位35～10mol%、および芳香族ジカルボン酸に由来する繰返し構造単位35～10mol%から実質的になることを特徴とする芳香族液晶ポリエステル。

〔2〕 芳香族ジオールが、4, 4'-ジヒドロキシビフェニルであり、芳香族ジカルボン酸が、テレフタル酸、イソフタル酸および2, 6-ナフタレンジカルボン酸からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物である〔1〕記載の芳香族液晶ポリエステル。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 6 6 2 6 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 0 9 3 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友化学工業株式会社